

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-156058
(43)Date of publication of application : 22.06.1993

(51)Int.Cl. C08J 9/00
B29C 55/12
C08J 9/28
// B29K 23:00
B29K105:04
B29L 7:00
C08L 23:04

(21)Application number : 03-348170 (71)Applicant : TONEN CHEM CORP
(22)Date of filing : 04.12.1991 (72)Inventor : TAKITA KOTARO
KONO KOICHI
TAKASHIMA TATSUYA

(54) PRODUCTION OF FINE POROUS FILM OF POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyolefin fine porous film for ultrafilter membrane, etc., having sharp pore diameter distribution by dissolving a polyolefin having a high molecular weight and broad molecular weight distribution in a solvent mixture consisting of a good solvent and a poor solvent, extruding the solution from die, drawing the extruded material and then removing the solvent mixture from the drawn material.

CONSTITUTION: When a polyolefin fine porous film is produced by preparing a solution consisting of 10-50wt.% polyolefin containing ≥ 1 wt.% component having $\geq 7 \times 10^5$ molecular weight, 10-300 weight-average molecular weight/ number-average molecular weight and 50-90wt.% solvent and extruding the solution from a die, cooling the extruded material to form a still not drawn gel-like composition and drawing the gel-like composition at a temperature 10°C lower than the melting point of the polyolefin and then removing the residual solvent, the solvent consists of a good solvent to the polyolefin (e.g. paraffin oil) and a poor solvent (e.g. castor oil) and the weight ratio of the good solvent to the poor solvent is within the range of (50:50) to (99:1) is used to provide the objective polyolefin fine porous film having proper pore diameter and sharp pore diameter distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2657441

[Date of registration] 06.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the approach of manufacturing the fine porosity film which consists of polyolefine containing an ultrahigh-molecular-weight component, especially, this invention has the aperture of moderate magnitude and relates to the approach of manufacturing the polyolefine fine porosity film with sharp pore size distribution.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fine porosity film is used for various applications, such as the separator for cells, the diaphragm for electrolytic capacitors, various filters, moisture permeation waterproofing garments, a reverse osmosis filtration membrane, ultrafiltration membrane, and a micro filter.

[0003] As the manufacture approach of the polyolefine fine porosity film, conventionally for example, the hole which consists of pulverized coal, such as a different-species polymer, after mixing to polyolefine and carrying out micro distribution of the formation agent a hole -- by giving distortion of extension etc. to the mixed sampling which extracts a formation agent, the phase separation method made into porous structure by carrying out microfacies separation of the polyolefine phase with a solvent, and the polyolefine Plastic solid in which the different-species solid-state is carrying out micro distribution The extending method which carries out interface destruction of between different-species solid-states, is made to produce a hole, and is porosity-ized is used. However, by these approaches, since the polyolefine whose molecular weight is usually less than 500,000 extent was used, there was a limitation in thin-film-izing and high-intensity-izing by extension.

[0004] Recently, the ultrahigh-molecular-weight polyolefine which can be fabricated on the film of high intensity and high elasticity was developed, and manufacture of the fine porosity film of the high intensity by this was proposed variously. For example, JP,58-5228,A dissolves ultrahigh-molecular-weight polyolefine in a non-volatile solvent, fabricates gels, such as fiber or a film, from this solution, and after it carries out extract processing of the gel containing this solvent with a volatile solvent, it is indicating the approach of carrying out heating extension. However, the gel which has the porous organization which swelled in altitude with the non-volatile solvent is extended to a 2-way, and cannot perform extension of the high orientation as a way, but it was easy to fracture it by the expansion of network structure, and the film obtained had small reinforcement and had the fault that the pore size distribution formed became large. Although network structure did contraction eburnation of the gel dried on the other hand after the volatile solvent extracted the non-volatile solvent, it was easy to generate camber in a film original fabric by uneven evaporation of a volatile solvent, and it had the fault that extension of a high scale factor could not be performed, by contraction eburnation.

[0005] On the other hand, weight average molecular weight is 5×10^5 . After fabricating a gel sheet from the solution which carried out the heating dissolution of the above ultrahigh-molecular-weight polyolefine in the solvent, preparing the amount of solvents in said gel sheet by deliquoring processing and carrying out heating extension subsequently, the method of manufacturing the fine porosity film of

ultrahigh-molecular-weight polyolefine (polyethylene) is variously proposed by removing a residual solvent (JP,60-242035,A, JP,61-495132,A, JP,61-195133,A, JP,63-39602,A, JP,63-273651,A).

However, the manufacture approach of the above-mentioned ultrahigh-molecular-weight polyolefine (polyethylene) fine porosity film In order that all may carry out biaxial extension of the ultrahigh-molecular-weight polyolefine, the solution which needed to prepare the dilute solution of polyolefine and was obtained for this reason A swell and the neck in are large at the dice outlet which carries out sheet forming, and sheet forming is difficult. Further in a sheet Since the solvent was contained superfluously, even if extended as it is, since the target fine porosity film was not obtained, it had a problem in productivity -- there is the need of carrying out deliquoring processing and preparing the amount of solvents in a sheet.

[0006] As an approach of solving such a problem, ultrahigh-molecular-weight polyolefine was contained and the manufacture approach of the polyolefine fine porosity film using the constituent which has the value of (weight average molecular weight/number average molecular weight) within the limits of specification was proposed (Japanese Patent Application No. No. 201785 [one to]). . Ductility is good and this approach enables it to manufacture the polyolefine fine porosity film from the polyolefine constituent which can be considered as a high concentration solution.

[0007] however, the place which investigated the aperture of the polyolefine fine porosity film -- the above -- the polyolefine fine porosity film by which approach -- 0.001-0.2 although it is possible to consider as the diameter of an average through tube of the range of μm -- especially -- outer diameter 0.1-0.5 When separating the component of the magnitude about μm , sufficient filtration efficiency cannot necessarily be demonstrated. Then, outer diameters 0.1-0.5 In order to separate the component of the magnitude about μm efficiently and promptly, an aperture is 0.05-0.2. It is within the limits of μm , and fine porosity film with the to some extent sharp pore size distribution came to be desired.

[0008] Therefore, the purpose of this invention has the aperture of moderate magnitude, and is offering the approach of manufacturing the polyolefine fine porosity film with sharp pore size distribution.

[0009]

[Means for Solving the Problem] An example is taken by the above-mentioned purpose. Wholeheartedly as a result of research this invention persons When an ultrahigh-molecular-weight component is contained, and molecular weight distribution dissolve large (weight average molecular weight/number average molecular weight is large) polyolefine in the mixed solvent of the good solvent and poor solvent which can start phase separation under heating and quench the solution After carrying out phase separation, it was made to crystallize and the gel sheet was fabricated, and the fine porosity film obtained by extending at specific temperature on the obtained gel sheet at at least 1 shaft orientations has the aperture of moderate magnitude, and hit on an idea of pore size distribution being sharp to a header and this invention.

[0010] Namely, the manufacture approach of the polyolefine fine porosity film of this invention Molecular weight 7×10^5 The above component is contained 1% of the weight or more. (Weight average molecular weight/number average molecular weight) 10 - 50 % of the weight of polyolefines of 10-300, Prepare the solution which consists of 50 - 90 % of the weight of solvents, and said solution is extruded from a die. In the manufacture approach of the polyolefine fine porosity film of forming a non-extended gel constituent, extending said gel constituent at temperature with a melting point [of said polyolefine] of +10 degrees C or less, and removing a residual solvent after an appropriate time by cooling Said solvent consists of a good solvent to said polyolefine, and a poor solvent, and it is characterized by the weight ratios of a good solvent and a poor solvent being 50:50-99:1.

[0011] This invention is explained to a detail below. Setting to the approach of this invention, the polyolefine fine porosity film is molecular weight 7×10^5 . The above component is contained 1% of the weight or more, and molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) consist of polyolefine of 10-300.

[0012] the weight average molecular weight/number average molecular weight of the above-mentioned polyolefine -- 10-300 -- it is 12-250 preferably. Since average chain length has large weight average molecular weight/number average molecular weight and the tangle consistency of the chain comrade at

the time of the dissolution becomes high less than by ten, preparation of a high concentration solution is difficult. Moreover, 300 If it exceeds, at the time of extension, fracture of a low molecular weight constituent will take place, and the reinforcement of the whole film will fall.

[0013] In addition, weight average molecular weight/number average molecular weight is used as a scale of molecular weight distribution, and the width of face of molecular weight distribution is expanded, so that the ratio of this molecular weight becomes large. That is, it is shown that the difference of weight average molecular weight is so small that the difference of the weight average molecular weight of the polyolefine blended, so that the ratio of the molecular weight of a constituent is large in the case of the constituent which consists of polyolefine with which weight average molecular weight differs is small greatly. Moreover, in the case of independent polyolefine, the ratio of molecular weight shows the breadth of the distribution, and it is shown that distribution has spread, so that the value is large.

[0014] It sets to this invention and they are the weight average molecular weight/number average molecular weight of polyolefine 10-300 It has set up more greatly than weight average molecular weight/number average molecular weight of ultrahigh-molecular-weight polyolefine own [usual] (about [Usually] 6). Consequently, since molecular weight distribution show breadth to a low-molecular-weight side, preparation of a high-concentration polyolefine solution of them is attained.

[0015] Moreover, it is molecular weight 7×10^5 in the above-mentioned polyolefine. A tangle of the chain of the ultrahigh-molecular-weight polyolefine which the above component contributes to ductile improvement at less than 1 % of the weight is hardly formed, and cannot obtain the fine porosity film of high intensity. Since achievement of high-concentration-izing of a polyolefine solution made into the purpose will become difficult on the other hand if it exceeds 90 % of the weight, although especially the upper limit of the content of an ultrahigh-molecular-weight component is not restrictive, it is not desirable.

[0016] As long as this polyolefine has the above-mentioned molecular weight and molecular weight distribution, whichever of the constituent which consists of independent polyolefine (what is not mixture), and two or more sorts of polyolefines is sufficient as it.

[0017] The case 7×10^5 of independent polyolefine, for example, molecular weight, The above ultrahigh-molecular-weight component is contained 1% of the weight or more, and it can manufacture by carrying out a multistage polymerization so that molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) may be set to 10-300. As a multistage polymerization, it is desirable to manufacture the amount part of macromolecules and a low-molecular-weight part by the two-step polymerization.

[0018] Moreover, in the case of a polyolefine constituent (mixture), weight average molecular weight is 7×10^5 . Weight average molecular weight is [the above ultrahigh-molecular-weight polyolefine and] 7×10^5 . It can obtain by carrying out optimum dose mixing of the polyolefine of the following so that weight average molecular weight/number average molecular weight may serve as the above-mentioned range.

[0019] In the case of a constituent, for ultrahigh-molecular-weight polyolefine, weight average molecular weight is 7×10^5 . It is 1×10^6 to 15×10^6 preferably above. It is a thing. Weight average molecular weight is 7×10^5 . In the following, the maximum draw magnification is low and the target fine porosity film is not obtained. On the other hand, especially an upper limit is 15×10^6 , although it is not restrictive. What is exceeded is inferior to a moldability in formation of a gel moldings.

[0020] As such ultrahigh-molecular-weight polyolefine, they are ethylene, a propylene, 1-butene, and the 4-methyl -1. - A homopolymer, a two-step polymer or copolymers, these blend objects, etc. of the crystallinity which carried out the polymerization of a pentene, the 1-hexene, etc. are mentioned. Ultra high molecular weight polyethylene, especially the ultra high molecular weight polyethylene of high density are [among these] desirable.

[0021] Moreover, the content in the polyolefine constituent of the above-mentioned ultrahigh-molecular-weight polyolefine is the whole polyolefine constituent 100 It considers as weight % and is 1 % of the weight or more. A tangle of the chain of the ultrahigh-molecular-weight polyolefine which the content

of ultrahigh-molecular-weight polyolefine contributes to ductile improvement at less than 1 % of the weight is hardly formed, and cannot obtain the fine porosity film of high intensity. Since achievement of high-concentration-izing of a polyolefine solution made into the purpose will become difficult on the other hand if it exceeds 90 % of the weight, although especially an upper limit is not restrictive, it is not desirable.

[0022] Moreover, for polyolefines other than the ultrahigh-molecular-weight polyolefine in a polyolefine constituent, weight average molecular weight is 7×10^5 . Although it is the thing of the following, as a minimum of molecular weight, it is 1×10^4 . The above thing is desirable. Weight average molecular weight is 1×10^4 . If the polyolefine of the following is used, since fracture will tend to take place at the time of extension and the target fine porosity film will not be obtained, it is not desirable. Especially weight average molecular weight is 1×10^5 . It is 7×10^5 above. It is desirable to blend the polyolefine of the following with ultrahigh-molecular-weight polyolefine.

[0023] As such polyolefine, they are ethylene, a propylene, 1-butene, and the 4-methyl-1- - A homopolymer, a two-step polymer or copolymers, these blend objects, etc. of the crystallinity which carried out the polymerization of a pentene, the 1-hexene, etc. are mentioned. The high density polyethylene which is the polymer which makes especially ethylene a subject is desirable.

[0024] In addition, to polyolefine which was mentioned above, various additives, such as an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, an anti blocking agent, a pigment, a color, and an inorganic bulking agent, can be added in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed.

[0025] Next, the manufacture approach of the polyolefine fine porosity film of this invention using polyolefine which was mentioned above is explained.

[0026] In this invention, the high concentration solution of the polyolefine used as a raw material prepares above-mentioned polyolefine by carrying out the heating dissolution to the mixed solvent of the good solvent to polyolefine, and a poor solvent.

[0027] Setting to this invention, the good solvent of polyolefine is the decomposition temperature (about 140 - 250 **) of polyolefine. It is the thing of a solvent which can prepare polyolefine as a uniform solution by carrying out heating churning at the following temperature. Although the mineral oil fraction corresponding to these in the hydrocarbon of aliphatic series, such as a nonane decane, an undecane, a dodecane, and a paraffin oil, or a ring type or the boiling point etc. is mentioned as such a good solvent, in order to obtain a gel moldings with a stable solvent content, the solvent of a non-volatile like a paraffin oil is desirable.

[0028] Moreover, it sets to this invention and a poor solvent is the decomposition temperature (about 140-250 degrees C) of polyolefine. It is below the decomposition temperature of the following temperature and a solvent, and is the solvent which cannot perform preparation of the uniform solution of polyolefine in any. As such a poor solvent, although castor oil, glycerol diacetate, triacetin, a polyethylene glycol, linseed oil, etc. are mentioned, these poor solvents become possible [dissolving polyolefine in homogeneity at the temperature below 250 **] by mixing with the good solvent mentioned above. Therefore, as the above-mentioned poor solvent, what can dissolve polyolefine in the temperature requirement of 140 - 250 ** is suitably chosen according to the class of polyolefine to be used, the class of good solvent, mixing percentage with a good solvent, etc.

[0029] The weight ratios of a good solvent and a poor solvent which were mentioned above are 50:50-99:1, and it is desirable that it is especially 70:30-95:5. If a poor solvent exceeds 50 % of the weight, it will become difficult to make homogeneity mix with a good solvent below by 250 **, and expansion of the aperture by the addition and equalization of pore size distribution will not be attained at less than 1 % of the weight.

[0030] The heating dissolution is performed agitating at the temperature which polyolefine dissolves completely in a mixed solvent, as mentioned above. What is necessary is just to set up the temperature suitably in the range of 140 - 250 ** according to the class and rate of the polyolefine to be used, a good solvent, and a poor solvent. Moreover, while the rate of the poor solvent in a mixed solvent increases the concentration of a polyolefine solution, although the concentration which can be dissolved shows the

inclination which decreases, generally it is 10 - 40 % of the weight preferably ten to 50% of the weight. At less than 10 % of the weight, in case the amount of solvents to be used fabricates about [not being mostly economical] and in the shape of a sheet, it becomes a swell and the neck in are large and difficult to fabricate concentration a sheet at a dice outlet. On the other hand, if concentration exceeds 50 % of the weight, preparation of a uniform solution will become difficult. In addition, it is desirable to add an antioxidant, in order to prevent oxidation of polyolefine in the heating dissolution.

[0031] Next, the heating solution of this polyolefine is extruded and fabricated from a dice. a dice -- usually -- a rectangular mouthpiece -- although the sheet dice which carried out the configuration is used, a double cylinder-like inflation dice etc. can be used. The dice gap at the time of using a sheet dice is usually 0.1-5mm, and extrusion-molding temperature is suitably set up within the limits of 140 - 250 ** according to the class and rate of a good solvent and a poor solvent. While the rate of the poor solvent in a mixed solvent increases especially, as for extrusion-molding temperature, it is desirable to make it go up. Under the present circumstances, an extrusion rate is usually a part for part [for 20-30cm/], and 2-3m/.

[0032] Thus, the solution extruded from the dice is fabricated by the gel object by cooling. As for cooling, it is desirable to carry out the above rate by 50-degree-C/below to setting temperature at least. If a cooling rate is generally quick, the higher order structure of the gel obtained will become coarse, and the false cell unit which forms it will also become big, but if a cooling rate is slow, it will become a dense cell unit. Before crystallizing, a good solvent and a poor solvent carry out phase separation of this, and it is considered to be for producing the thick layer of the concentration of polyolefine, and a thin layer. Therefore, although the aperture of the fine porosity film obtained by adjusting a cooling rate can be changed, by 50-degree-C/, by the following, degree of crystallinity rises and a cooling rate cannot serve as a gel object suitable for extension easily. As the cooling approach, cold blast, cooling water, the method of making other cooling media contact directly, the method of making the roll cooled with the refrigerant contact, etc. can be used. in addition, the solution extruded from the dice -- before cooling or under cooling -- 1-10 -- you may take over by the taking over ratio of 1-5 preferably. It comes [if a taking over ratio becomes ten or more, the neck in will become large, and / lifting-] to be easy of fracture at the time of extension and is not desirable.

[0033] Next, it extends to this gel object. Extension heats a gel moldings and the combination of the usual tenter method, the rolling method, a tubular film process, the rolling-out methods, or these approaches performs it for a predetermined scale factor. Biaxial extension is desirable although 1 shaft extension or biaxial extension is sufficient as extension. Moreover, in biaxial extension, any of in-every-direction coincidence extension or serially extension are sufficient, but especially coincidence biaxial extension is desirable.

[0034] Extension temperature is the range under of crystal distribution temperature to a crystalline melting point preferably the melting point of +10 degrees C or less of polyolefine. For example, in the case of an ultra-high-molecular-weight-polyethylene content polyethylene constituent, it is 90-140 **, and it is the range of 100 - 130 ** more preferably. When extension temperature exceeds the melting point of +10 degrees C, orientation of the chain by extension is not made by melting of resin. Moreover, under the crystal distribution temperature of softening of resin is [extension temperature] inadequate, and it tends to carry out the amniorrhesis in extension, and extension of a high scale factor cannot be performed.

[0035] Moreover, draw magnification is 15-400 preferably more than twice [at least] in 1 shaft orientations at three to 30 times, and a 10 or more-time field scale factor, although it changes with thickness of an original fabric. It is twice. Less than 10 times of extension are [a field scale factor] insufficient, and high elasticity and the fine porosity film of high intensity are not obtained. On the other hand, a field scale factor is 400. If twice is exceeded, constraint will arise in respect of extension equipment, extension actuation, etc.

[0036] The obtained extension moldings removes the solvent which washes and remains with a solvent. As a washing solvent, the thing of the easy-volatility of ether, such as hydrocarbons fluoride, such as 3 chlorinated-hydrocarbons [, such as hydrocarbons, such as a pentane, a hexane, and a heptane, a

methylene chloride, and a carbon tetrachloride,], ethane, etc. fluoride, diethylether, and dioxane, etc. can be used. these solvents are suitably chosen according to the solvent used for the dissolution of polyolefine, and are independent -- or it mixes and uses. The washing approach can be performed by the approach which is immersed in a solvent and extracted, the approach of carrying out the shower of the solvent, or the approach by these combination.

[0037] The above washing is performed until the residual solvent in an extension moldings becomes less than 1% of the weight. Although a washing solvent is dried after that, the desiccation approach of a washing solvent can be performed by the approach of being immersed in the heating medium contacted to stoving, the blow drying by hot blast, and a heating roller. As for the dry extension moldings, it is desirable to carry out heat setting in the temperature requirement of crystal distribution temperature - the melting point.

[0038] As for the obtained polyolefine fine porosity film, it is desirable to carry out heat setting in the temperature requirement of crystal distribution temperature - the melting point. Furthermore, hydrophilization processing can be carried out by a plasma exposure, surfactant sinking in, a surface graft, etc. if needed.

[0039] the polyolefine fine porosity film manufactured as mentioned above -- a void content -- 35 - 95% -- it is -- the diameter of an average through tube -- 0.05-0.2 μm -- it is -- and breaking strength -- 200 kg/cm^2 the above -- desirable -- 500 - 5,000 g/cm^2 it is . Furthermore, it is pore size distribution. (the maximum aperture / diameter of an average through tube) A value is 1.5. It is as sharp as the following and precise filtration can be performed efficiently. In addition, in pore size distribution, the maximum aperture is the value computed using the theory of Florey based on the value in case the rejection of a pullulan solution is 90%. Moreover, although the thickness of the polyolefine fine porosity film of this invention can be suitably chosen according to an application, generally it is 0.1-50 micrometers, and is 2-40 micrometers preferably.

[0040]

[Function] In this invention, contain an ultrahigh-molecular-weight component and polyolefine with large (weight average molecular weight/number average molecular weight is large) molecular weight distribution is dissolved in the mixed solvent of the good solvent and poor solvent which can start phase separation under heating. Since the fine porosity film is manufactured by making it crystallize, fabricating a gel sheet and extending at specific temperature on the obtained gel sheet at at least 1 shaft orientations after carrying out phase separation by quenching the solution The fine porosity film obtained has the aperture of moderate magnitude, and its pore size distribution is sharp.

[0041] Although much fibrils are produced and fine porosity is formed as a result when lamellae carries out the laminating of the gel sheet, it has structure like a cell wall and between the lamellae cleaves by extension, although it is not necessarily clear about the reason such effectiveness is acquired While using what contains an ultrahigh-molecular-weight component more than predetermined as polyolefine, and has molecular weight distribution within the limits of predetermined in the approach of this invention By using as the mixed solvent of a good solvent and a poor solvent the solvent which dissolves it, at the quenching process in front of gel sheet forming, both solvents carry out phase separation and, thereby, the dense phase of polyolefine concentration and a thin layer arise. Consequently, condition with which much tangle of a chain will be held in the thick part of the polyolefine in a gel sheet, and the chain became entangled in the bigger unit than before (considered fiber thick in false) Since it fibrillates by extension and fine porosity is formed, it has moderate magnitude and it is thought that pore size distribution becomes sharp.

[0042]

[Example] The example of this invention is shown below. In addition, the test method in an example is as follows.

- (1) molecular weight and molecular-weight-distribution: -- Waters GPC equipment -- using -- a column -- the TOSOH CORP. make -- GMH-6 and a solvent -- O-dichlorobenzene -- using it -- temperature 135 $^{\circ}\text{C}$ and flow rate 1.0 ml/a part -- gel permeation chromatography (GPC) -- law -- measurement.
- (2) Thickness of a film : measure a cross section with a scanning electron microscope.

(3) Air permeability : JIS P8117 Conformity.

(4) Average aperture : use a flat film module and it is 0.05% of the weight of a pullulan (Showa Denko K.K. make) under the differential pressure of 380 mmHg. A water solution is circulated, and it asks for the concentration of the pullulan contained in filtrate from differential refractometry, and is the following formula (1). The molecular weight of the pullulan from which rejection becomes 50% is calculated, and it is the value to the following Flory. Formula (2) (3) The aperture was computed.

Rejection = $\{1 - (\text{pullulan concentration in pullulan concentration} / \text{undiluted solution in filtrate})\} \times 100$ of a pullulan ... The chain macromolecule in (1) solution condition is the diameter d at the shape of a spherical yarn ball. It is $[d/2]^2 = \langle \gamma^2 \rangle$ in approximation to the square mean distance $\langle \gamma^2 \rangle$ of the both ends of a chain... It is thought that it has the relation of (2). Flory about the breadth of the viscosity in a polymer solution, and a chain According to the theory, it is $[\eta] M = 2.1 \times 10^2 \langle \gamma^2 \rangle^{3/2}$ regardless of the class of macromolecule... Since (3) is materialized, it is a formula (2). And (3) The measured value of intrinsic viscosity $[\eta]$, and diameter d of the molecular weight M from which rejection becomes 50% to a chain macromolecule It is computable. This d was made into the average aperture of the polyethylene fine porosity film.

(5) Pore size distribution : above (4) By the same approach, rejection computed the aperture similarly from the value of the molecular weight of a pullulan used as 90%, and it considered as the maximum aperture, and computed with the value of a maximum aperture / average aperture using the value of this maximum aperture.

(6) Void content : measure by the mercury porosimeter.

(7) Breaking strength : it is ASTM D882 to a strip specimen with a width of face of 10mm. It bases and measures.

[0043] Example 1 weight average molecular weight (M_w) is 2.5×10^6 . The ultra-high-molecular-weight-polyethylene 2 weight section and the polyethylene 13 weight section of weight-average-molecular-weight (M_w) 3.7×10^5 are mixed, the raw material resin of $M_w/M_n=13$ is created, and it is a liquid paraffin about this. (64cst / 40 degrees C) 76.5 The weight section and castor oil 8.5 It dissolved in the mixed solvent which consists of the weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, to the solution 100 weight section of this polyethylene constituent, it is 2 and 6-G t-butyl. - p - The cresol ("BHT", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) 0.125 weight section and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t-butyl -4 - hydroxyl phenyl)-propionate] methane ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) 0.25 The weight section was mixed as an antioxidant. The autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor, it agitated for 90 minutes by 210 **, and the uniform solution was obtained.

[0044] The gel sheet was fabricated while the cooling roller which extruded this solution from the T die of 210 ** with the extruder with a diameter of 45mm, and cooled it at 5 degrees C took over.

[0045] The obtained sheet was performed to the biaxial-stretching machine, and coincidence biaxial stretching was performed 5x5 times by part for set, temperature 115 **, and film production rate 2.5 m/. After carrying out extract removal of the liquid paraffin which washes the obtained extension film with a methylene chloride, and remains, it dried and the polyethylene fine porosity film with a thickness of 25 micrometers was obtained. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Measurement of the thickness of this polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0046] It sets in the example 2 example 1, and is polyethylene (28.8 weight average molecular weight 8.2×10^5 , and weight average molecular weight/number average molecular weight = molecular weight 7×10^5 the above component comparatively 40 % of the weight) of a two-step polymerization as raw material resin. The polyethylene fine porosity film was similarly manufactured except having used 15 weight sections. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0047] Example 3 weight average molecular weight (M_w) is 2.5×10^6 . The ultra-high-molecular-weight-polyethylene 2 weight section and the polyethylene 13 weight section of weight-average-molecular-weight (M_w) 3.7×10^5 are mixed, the raw material resin of $M_w/M_n=13$ is created, and it is a liquid paraffin 80.75 about this. It dissolved in the mixed solvent which consists of the weight section and the castor oil 4.25 weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, solution 100 of this polyethylene constituent To the weight section, it is 2 and 6-G t. - Butyl - p - Cresol ("BHT", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) The 0.125 weight sections and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t - butyl -4 - hydroxyl phenyl)-propionate] methane 0.25 ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) The weight section was mixed as an antioxidant. The autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor, it agitated for 90 minutes by 200 **, and the uniform solution was obtained.

[0048] The gel sheet was fabricated while the cooling roller which extruded this solution from the T die of 200 ** with the extruder with a diameter of 45mm, and cooled it at 5 degrees C took over.

[0049] The polyethylene fine porosity film was manufactured like the example 1 from the obtained sheet. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0050] Example 4 weight average molecular weight (M_w) is 2.5×10^6 . The ultra-high-molecular-weight-polyethylene 2 weight section and the polyethylene 13 weight section of weight-average-molecular-weight (M_w) 3.7×10^5 are mixed, the raw material resin of $M_w/M_n=13$ is created, and they are the liquid paraffin 76.5 weight section and a polyethylene glycol 8.5 about a mixed solvent in this. It dissolved in the mixed solvent which consists of the weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, solution 100 of this polyethylene constituent To the weight section, it is 2 and 6-G t. - Butyl - p - Cresol ("BHT", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) The 0.125 weight sections and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t - butyl -4 - hydroxyl phenyl)-propionate] methane ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) 0.25 The weight section was mixed as an antioxidant. The autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor, it agitated for 90 minutes by 220 **, and the uniform solution was obtained.

[0051] The gel sheet was fabricated while the cooling roller which extruded this solution from the T die of 220 ** with the extruder with a diameter of 45mm, and cooled it at 5 degrees C took over.

[0052] The polyethylene fine porosity film was manufactured like the example 1 from the obtained sheet. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0053] Example 5 weight average molecular weight (M_w) is 2.5×10^6 . The ultra-high-molecular-weight-polyethylene 1 weight section and the polyethylene 19 weight section of weight-average-molecular-weight (M_w) 3.7×10^5 are mixed, the raw material resin of $M_w/M_n=23$ is created, and it is a liquid paraffin about this. (64cst / 40 degrees C) It dissolved in the mixed solvent which consists of the 72 weight sections and the castor oil 8 weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Polyethylene fine porosity was manufactured like the example 1 using the solution of this polyethylene constituent. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0054] Example 6 weight average molecular weight (M_w) is 2.5×10^6 . The ultra-high-molecular-weight-polyethylene 2 weight section and the polyethylene 13 weight section of weight-average-molecular-weight (M_w) 3.7×10^5 were mixed, the raw material resin of $M_w/M_n=13$ was created, the mixed solvent which consists this of the liquid paraffin 68 weight section and the castor oil 17 weight section was mixed, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, solution 100 of this polyethylene constituent To the weight section, it is 2 and 6-G t. - Butyl - p - Cresol ("BHT", Sumitomo

Chemical Co., Ltd. make) The 0.125 weight sections and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t - butyl -4 - hydroxyl phenyl)-propionate] methane ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) 0.25 The weight section was mixed as an antioxidant. The autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor, it agitated for 90 minutes by 215 **, and the uniform solution was obtained.

[0055] The gel sheet was fabricated while the cooling roller which extruded this solution from the T die of 215 ** with the extruder with a diameter of 45mm, and cooled it at 5 degrees C took over.

[0056] The polyethylene fine porosity film was manufactured like the example 1 from the obtained sheet. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0057] It sets in the example 7 example 1, and is polyethylene (71 weight average molecular weight 7.5×10^5 , and weight average molecular weight/number average molecular weight = molecular weight 7×10^5 the above component comparatively 25 % of the weight) of a two-step polymerization as raw material resin. The polyethylene fine porosity film was similarly manufactured except having used 15 weight sections. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0058] Example 8 weight average molecular weight (Mw) is 2.0×10^6 . The ultra-high-molecular-weight-polyethylene 1 weight section and the polyethylene 19 weight section of weight-average-molecular-weight (Mw) 3.7×10^5 are mixed, and it is Mw/Mn=190. Raw material resin is created and it is a liquid paraffin about this. (64cst / 40 degrees C) It dissolved in the mixed solvent which consists of the 72 weight sections and the castor oil 8 weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, solution 100 of this polyethylene constituent To the weight section, it is 2 and 6-G t. - Butyl - p - Cresol ("BHT", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) The 0.125 weight sections and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t - butyl -4 - hydroxyl phenyl)-propionate] methane ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) 0.25 The weight section was mixed as an antioxidant. The autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor, it agitated for 90 minutes at 200 degrees C, and the uniform solution was obtained.

[0059] The gel sheet was fabricated while the cooling roller which extruded this solution from the T die of 200 ** with the extruder with a diameter of 45mm, and cooled it at 5 degrees C took over.

[0060] The polyethylene fine porosity film was manufactured like the example 1 from the obtained sheet. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0061] Polyethylene 15 of a 92 steps of examples polymerization (95 weight average molecular weight 7.2×10^5 , and weight average molecular weight/number average molecular weight = molecular weight 7×10^5 the above component comparatively 20 % of the weight) About the weight section, it is a liquid paraffin. (64cst / 40 degrees C) The 76.5 weight sections and castor oil 8.5 It dissolved in the mixed solvent which consists of the weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, solution 100 of this polyethylene constituent To the weight section, it is 2 and 6-G t. - Butyl - p - Cresol ("BHT", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) The 0.125 weight sections and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t - butyl-4-hydroxyl phenyl)-propionate] methane ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) The 0.25 weight sections were mixed as an antioxidant. The autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor, it agitated for 90 minutes by 200 **, and the uniform solution was obtained.

[0062] The gel sheet was fabricated while the cooling roller which extruded this solution from the T die of 200 ** with the extruder with a diameter of 45mm, and cooled it at 5 degrees C took over.

[0063] The polyethylene fine porosity film was manufactured like the example 1 from the obtained

sheet. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0064] Except having carried out 85 weight sections use of the liquid paraffin independently, without considering as a mixed solvent in example of comparison 1 example 3, the polyethylene fine porosity film was manufactured similarly. The manufacture conditions of this polyethylene fine porosity film are shown in the 1st table. Moreover, measurement of the thickness of the polyethylene fine porosity film, air permeability, a void content, breaking strength, an average aperture, and pore size distribution was performed. A result is shown in the 2nd table.

[0065] The example duplex weight average molecular weight of a comparison (Mw) is 2.5×10^6 . The raw material resin of Mw/Mn=13 which mixed the ultra-high-molecular-weight-polyethylene 2 weight section and the polyethylene 13 weight section of weight-average-molecular-weight (Mw) 3.7×10^5 is created, and it is a liquid paraffin 38.25 about this. The weight section and castor oil 46.75 It dissolved in the mixed solvent which consists of the weight section, and the solution of a polyethylene constituent was prepared. Next, solution 100 of this polyethylene constituent To the weight section, it is 2 and 6-G t. - Butyl-p-cresol ("BHT", Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) The 0.125 weight sections and tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t - butyl -4 - hydroxyl phenyl)-propionate] methane ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy make) 0.25 The weight section was mixed as an antioxidant. Although the autoclave with an agitator was filled up with this mixed liquor and agitated for 90 minutes by 240 **, a uniform solution could not be obtained and-izing was not able to be carried out [a gel sheet].

[0066]

** 1 Table class of poor solvent A good solvent/poor solvent Melting temperature Example of extrusion temperature No. (weight ratio) (degree C) (degree C) Example 1 Castor oil 90/10 210 210 Example 2 Castor oil 90/10 210 210 Example 3 Castor oil 95/5 200 200 Example 4 Polyethylene 90/10 220 220 A glycol Example 5 Castor oil 90/10 210 210 Example 6 Castor oil 80/20 215 215 Example 7 Castor oil 90/10 210 210 Example 8 Castor oil 90/10 200 200 Example 9 Castor oil 90/10 200 200 Example 1 of a comparison - 100/0 200 200 Example 2 of a comparison Castor oil 45/55 240 * Notes *: It was not able to consider as a uniform solution.

[0067]

** 2 Table Thickness Air permeability **** breaking strength Void content Average aperture Pore size distribution (kg/cm²) Example No. (micrometer) (a second / 100 cc) MD TD (%) (micrometer) Example 1 25 72 700 600 80 0.08 1.2 examples 2 25 90 750 700 78 0.07 1.2 examples 3 25 125 800 750 65 0.05 1.3 examples 4 25 70 680 600 80 0.10 1.4 examples 5 25 70 720 680 750.08 1.3 examples 6 25 95 690 650 78 0.07 1.2 examples 7 25 70 520 470 80 0.08 1.3 examples 8 25 65 440 420 75 0.08 1.4 examples 9 25 65 470 450 75 0.08 Example 1 of 1.4 comparisons 25 680 850 800 60 0.03 1.2 [0068] The polyethylene fine porosity film by the approach of this invention was within the limits whose average aperture is 0.05-0.20 micrometers, and its pore size distribution was small so that clearly from the 2nd table. on the other hand, the average aperture of the polyethylene fine porosity film of the example 1 of a comparison is 0.05-0.20 micrometers -- it was out of range.

[0069]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, an ultrahigh-molecular-weight component is contained in this invention. When molecular weight distribution dissolve large (weight average molecular weight/number average molecular weight is large) polyolefine in the mixed solvent of the good solvent and poor solvent which can start phase separation under heating and quench the solution Since the fine porosity film is manufactured by making it crystallize, fabricating a gel sheet and extending at specific temperature on the obtained gel sheet at at least 1 shaft orientations after carrying out phase separation, the fine porosity film obtained has the aperture of moderate magnitude, and its pore size distribution is sharp.

[0070] The polyolefine fine porosity film by the approach of such this invention is suitable for various applications, such as porous membrane for the separator for cells, the diaphragm for electrolytic

capacitors, an ultraprecise filtration membrane, ultrafiltration membrane, various filters, and moisture permeation waterproofing garments.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156058

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S A	8927-4F		
B 2 9 C 55/12		7258-4F		
C 0 8 J 9/28	C E S	7148-4F		
// B 2 9 K 23:00				
105:04				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-348170	(71)出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都中央区築地4丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)12月4日	(72)発明者	滝田 耕太郎 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	河野 公一 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	高嶋 達也 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	弁理士 高石 橘馬

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提供する。

【構成】 超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い(重量平均分子量/数平均分子量が大きい)ポリオレフィンを、相分離を起こしうる良溶媒と貧溶媒との混合溶媒に加熱下に溶解し、その溶液を急冷することにより、相分離させた後、結晶化させて、ゲル状シートを成形し、得られたゲル状シートに特定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去するポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記溶媒が前記ポリオレフィンに対する良溶媒と、貧溶媒とからなり、良溶媒と貧溶媒との重量比が50:50~99:1であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量成分を含有するポリオレフィンからなる微多孔膜を製造する方法に関し、特に適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透ろ過膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後に乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化によ

り、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】これに対し、重量平均分子量が、 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調製し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている(特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号)。しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)微多孔膜の製造方法は、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸するために、ポリオレフィンの希薄溶液を調製する必要があるため、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きく、シート成形が困難であり、さらにシート中には、溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調製する必要がある等、生産性において問題があった。

20 【0006】このような問題を解決する方法として、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提案した(特願平1-201785号)。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィン組成物からポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となる。

30 【0007】しかしながら、ポリオレフィン微多孔膜の孔径を調べたところ、上記いずれの方法によるポリオレフィン微多孔膜も0.001~0.2 μm の範囲の平均貫通孔径とすることが可能であるが、特に外径0.1~0.5 μm 程度の大きさの成分を分離する場合に必ずしも十分なろ過効率を発揮することができない。そこで、外径0.1~0.5 μm 程度の大きさの成分を効率よく、しかも速やかに分離するために、孔径が0.05~0.2 μm の範囲内にあり、その孔径分布がある程度シャープである微多孔膜が望まれるようになった。

【0008】したがって本発明の目的は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提供することである。

40 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い(重量平均分子量/数平均分子量が大きい)ポリオレフィンを、相分離を起こしうる良溶媒と貧溶媒との混合溶媒に加熱下に溶解し、その溶液を急冷することにより、相分離させた後、結晶化させて、ゲル状シートを成形し、得られたゲル状シートに特定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施すことにより得られる微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープであることを見出し、本発明に想到した。

【0010】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、分子量 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することにより未延伸のゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去するポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記溶媒が前記ポリオレフィンに対する良溶媒と、貧溶媒とからなり、良溶媒と貧溶媒との重量比が50:50~99:1であることを特徴とする。

【0011】本発明を以下詳細に説明する。本発明の方法においてポリオレフィン微多孔膜は、分子量 7×10^5 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィンからなる。

【0012】上記ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量は10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0013】なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物の場合、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。また単独のポリオレフィンの場合、分子量の比はその分布の広がりを示し、その値が大きいほど分布が広がっていることを示している。

【0014】本発明においては、ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量を10~300と、通常の超高分子量ポリオレフィン自身の重量平均分子量/数平均分子量(通常6程度)よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをみせるため、高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

【0015】また上記ポリオレフィン中に分子量 7×10^5 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0016】このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、単独のポリオレフィン(混合

物でないもの)か、2種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよい。

【0017】単独のポリオレフィンの場合、例えば分子量 7×10^5 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300となるように多段重合することにより製造することができる。多段重合としては、二段重合により高分子量部分と低分子量部分を製造するのが好ましい。

【0018】またポリオレフィン組成物(混合物)の場合、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が 7×10^5 未満のポリオレフィンを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0019】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が 7×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が 7×10^5 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが 15×10^6 を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0020】このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0021】また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0022】またポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分子量が 7×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリオレフィンをを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が 1×10^6 以上 7×10^5 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0023】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特にエチレンを主体とする重合体である高密度ポ

リエチレンが好ましい。

【0024】なお、上述したようなポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0025】次に、上述したようなポリオレフィンを用いた本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。

【0026】本発明において、原料となるポリオレフィンの高濃度溶液は、上述のポリオレフィンをポリオレフィンに対する良溶媒と、貧溶媒との混合溶媒に加熱溶解することにより調製する。

【0027】本発明においてポリオレフィンの良溶媒とは、ポリオレフィンの分解温度（約140～250℃）以下の温度で、加熱攪拌することにより、ポリオレフィンを均一な溶液として調製できる溶媒のことである。このような良溶媒としては、ノナンデカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0028】また、本発明において貧溶媒とは、ポリオレフィンの分解温度（約140～250℃）以下の温度で、及び溶剤の分解温度以下で、いずれにおいてもポリオレフィンの均一な溶液の調製のできない溶媒である。このような貧溶媒としては、ひまし油、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、ポリエチレングリコール、あまに油等が挙げられるが、これらの貧溶媒は上述した良溶媒と混合することにより、250℃以下の温度でポリオレフィンを均一に溶解することが可能となる。したがって、上記貧溶媒としては、使用するポリオレフィンの種類、良溶媒の種類、良溶媒との混合率等に応じて、140～250℃の温度範囲内でポリオレフィンを溶解できるものを適宜選択する。

【0029】上述したような良溶媒と貧溶媒との重量比は、50：50～99：1であり、特に70：30～95：5であるのが好ましい。貧溶媒が50重量%を超えると、250℃以下で良溶媒と均一に混和させるのが困難となり、また1重量%未満では、その添加による孔径の拡大かつ孔径分布の均一化が達成されない。

【0030】加熱溶解は、上述したようにポリオレフィンが混合溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用するポリオレフィン、良溶媒及び貧溶媒の種類及び割合に応じて140～250℃の範囲で適宜設定すればよい。また、ポリオレフィン溶液の濃度は、混合溶媒中の貧溶媒の割合が増加するとともに溶解可能な濃度は減少していく傾向を示すが、一般に10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。濃度が10重量%未

満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくなりシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0031】次にこのポリオレフィンの加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形温度は、良溶媒及び貧溶媒の種類及び割合に応じて140～250℃の範囲内で適宜設定する。特に混合溶媒中の貧溶媒の割合が増加するとともに押し出し成形温度は上昇させるのが好ましい。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0032】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が速いと、得られるゲルの高次構造が粗くなり、それを形成する擬似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が遅いと、密な細胞単位となる。これは、結晶化する前に良溶媒と貧溶媒とが相分離し、ポリオレフィンの濃度の濃厚層と、希薄層とを生じるためであると考えられる。従って、冷却速度を調整することにより、得られる微多孔膜の孔径を変化させることができるが、冷却速度が50℃/分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0033】次にこのゲル状物に対して延伸を行う。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸でも2軸延伸でもよいが、2軸延伸が好ましい。また2軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0034】延伸温度は、ポリオレフィンの融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、超高分子量ポリエチレン含有ポリエチレン組成物の場合には90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹

脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0035】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～30倍、面倍率で10倍以上、好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0036】得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0037】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は、加熱乾燥、熱風による風燥、加熱ロールに接触させる、加熱媒体に浸漬する等の方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0038】得られたポリオレフィン微多孔膜は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。さらに必要に応じて、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0039】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.05～0.2 μm で、かつ破断強度が200 kg/cm^2 以上、好ましくは500～5,000 g/cm^2 である。さらに孔径分布（最大孔径/平均貫通孔径）の値が1.5未満とシャープであり、精密な濾過を効率よく行うことができる。なお、孔径分布において最大孔径とは、プルラン溶液の阻止率が90%の時の値をもとにしてフローリの理論を利用して、算出した値である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50 μm であり、好ましくは2～40 μm である。

【0040】

【作用】本発明においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量/数平均分子量が大きい）ポリオレフィンを相分離を起こしうる良溶媒と貧溶媒との混合溶媒に加熱下に溶解し、その溶液を急冷することにより、相分離させた後、結晶化させて、ゲル状シートを成形し、得られたゲル状シートに特定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施すことにより微多孔膜を製造しているため、得られる微多孔膜は、適度な大きさ

の孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0041】このような効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが、ゲル状シートはラメラが積層し、細胞壁のような構造となっており、そのラメラ間が延伸によって開裂することにより、多数のフィブリルを生じ、その結果微多孔が形成されるが、本発明の方法においては、ポリオレフィンとして超高分子量成分を所定以上含有し、分子量分布が所定の範囲内にあるものを使用するとともに、それを溶解する溶媒を良溶媒と貧溶媒との混合溶媒とすることにより、ゲル状シート成形直前における急冷工程で、両溶媒が相分離し、これによりポリオレフィン濃度の濃厚相と、希薄層とが生じる。この結果、ゲル状シート中のポリオレフィンの濃厚な部分では分子鎖の絡み合いが多数保持されることになり、従来より大きな単位で分子鎖が絡み合った状態（擬似的に太い繊維と考えられる）が延伸によりフィブリル化して微多孔が形成されるので、適度な大きさを有し、孔径分布がシャープとなるものと考えられる。

【0042】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 透気度：JIS P8117に準拠。

(4) 平均孔径：平膜モジュールを用いて、380 mmHgの差圧下で0.05重量%のプルラン（昭和電工（株）製）の水溶液を循環させ、濾液中に含まれるプルランの濃度を示差屈折率測定から求め、下記の式(1)により阻止率が50%になるプルランの分子量を計算し、その値から、下記Floryの式(2)、(3)により、孔径を算出した。

プルランの阻止率 = $\{1 - (\text{濾液中のプルラン濃度} / \text{原液中のプルラン濃度})\} \times 100 \dots (1)$

溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径dは、分子鎖の両末端の2乗平均距離 $\langle r^2 \rangle$ に対して、近似的に

$$[d/2]^2 = \langle r^2 \rangle \dots (2)$$

の関係にあると考えられる。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta]M = 2.1 \times 10^{21} \langle r^2 \rangle^{3/2} \dots (3)$$

が成立するので、式(2)及び(3)により、固有粘度

$[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから、鎖状高分子の直径dを算出することができる。このdをポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

(5) 孔径分布：上記(4)と同じ方法により、阻止率が90

%となるプルランの分子量の値から同様に孔径を算出して最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値により算出した。

(6) 空孔率：水銀ポロシメータで測定。

(7) 破断強度：幅10mmの短冊状試験片に対して、ASTM D 882 に準拠して測定。

【0043】実施例1

重量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン13重量部とを混合して Mw/Mn=13 の原料樹脂を作成し、これを流動パラフィン (64cst/40℃) 76.5 重量部と、ひまし油8.5 重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25 重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、210℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0044】この溶液を直径45mmの押出機により、210℃のTダイから押し出し、5℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。

【0045】得られたシートを二軸延伸機にセット、温度115℃、製膜速度2.5 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ25μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。このポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0046】実施例2

実施例1において、原料樹脂として2段重合のポリエチレン (重量平均分子量 8.2×10^5 、重量平均分子量/数平均分子量=28.8、分子量 7×10^5 以上の成分の割合40重量%) 15重量部を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0047】実施例3

重量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン13重量部とを混合して Mw/Mn=13 の原料樹脂を作成し、これを流動パラフィン80.75 重量部と、ひまし油4.25重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100 重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチ

ル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25 重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0048】この溶液を直径45mmの押出機により、200℃のTダイから押し出し、5℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。

【0049】得られたシートから実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0050】実施例4

重量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン13重量部とを混合して Mw/Mn=13 の原料樹脂を作成し、これを混合溶媒を流動パラフィン76.5重量部、ポリエチレングリコール8.5 重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100 重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25 重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、220℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0051】この溶液を直径45mmの押出機により、220℃のTダイから押し出し、5℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。

【0052】得られたシートから実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0053】実施例5

重量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン1重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン19重量部とを混合して Mw/Mn=23 の原料樹脂を作成し、これを流動パラフィン (64cst/40℃) 72重量部と、ひまし油8重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。このポリエチレン組成物の溶液を用いて、実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0054】実施例6

重量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン13重量部とを混合して Mw/Mn=13 の原料樹脂を作成し、これを流動パラフィン68重量部と、ひまし油17重量部とからなる混合溶媒とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、215℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0055】この溶液を直径45mmの押出機により、215℃のTダイから押出し、5℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。

【0056】得られたシートから実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0057】実施例7

実施例1において、原料樹脂として2段重合のポリエチレン (重量平均分子量 7.5×10^5 、重量平均分子量/数平均分子量=71、分子量 7×10^6 以上の成分の割合25重量%) 15重量部を用いた以外は同様にして、ポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0058】実施例8

重量平均分子量 (Mw) が 2.0×10^6 の超高分子量ポリエチレン1重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン19重量部とを混合して Mw/Mn=190 の原料樹脂を作成し、これを流動パラフィン (64cst/40℃) 72重量部と、ひまし油8重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0059】この溶液を直径45mmの押出機により、200℃のTダイから押出し、5℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。

【0060】得られたシートから実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0061】実施例9

2段重合のポリエチレン (重量平均分子量 7.2×10^5 、重量平均分子量/数平均分子量=95、分子量 7×10^6 以上の成分の割合20重量%) 15重量部と、流動パラフィン (64cst/40℃) 76.5重量部と、ひまし油8.5重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、200℃で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0062】この溶液を直径45mmの押出機により、200℃のTダイから押出し、5℃に冷却した冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。

【0063】得られたシートから実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0064】比較例1

実施例3において混合溶媒とせずに流動パラフィンを単独で85重量部使用した以外は、同様にしてポリエチレン微多孔膜を製造した。このポリエチレン微多孔膜の製造条件を第1表に示す。またポリエチレン微多孔膜の膜厚、透気度、空孔率、破断強度、平均孔径及び孔径分布の測定を行った。結果を第2表に示す。

【0065】比較例2

重量平均分子量 (Mw) が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン2重量部と、重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 のポリエチレン13重量部とを混合した Mw/Mn=13 の原料樹脂を作成し、これを流動パラフィン38.25重量部と、ひまし油46.75重量部とからなる混合溶媒に溶解して、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (「BHT」、住友化学工業 (株) 製) 0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート〕メタン (「イルガノックス1010」、チバガイギー製) 0.25重量部とを酸化防止剤として混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して、240℃で90分間攪拌したが、均一な溶液を得ることができず、ゲル状シート化できなかった。

【0066】

第 1 表

例 No.	貧溶媒の種類	良溶媒／貧溶媒 (重量比)	溶解温度 (℃)	押し出し温度 (℃)
実施例1	ひまし油	90／10	210	210
実施例2	ひまし油	90／10	210	210
実施例3	ひまし油	95／5	200	200
実施例4	ポリエチレン グリコール	90／10	220	220
実施例5	ひまし油	90／10	210	210
実施例6	ひまし油	80／20	215	215
実施例7	ひまし油	90／10	210	210
実施例8	ひまし油	90／10	200	200
実施例9	ひまし油	90／10	200	200
比較例1	—	100／0	200	200
比較例2	ひまし油	45／55	240	*

注) *: 均一な溶液とすることができなかった。

【0067】

第 2 表

例 No.	膜厚 (μm)	透気度 (秒/100cc)	引張破断強度 (kg/cm^2)		空孔率 (%)	平均孔径 (μm)	孔径分布
			MD	TD			
実施例1	25	72	700	600	80	0.08	1.2
実施例2	25	90	750	700	78	0.07	1.2
実施例3	25	125	800	750	65	0.05	1.3
実施例4	25	70	680	600	80	0.10	1.4
実施例5	25	70	720	680	75	0.08	1.3
実施例6	25	95	690	650	78	0.07	1.2
実施例7	25	70	520	470	80	0.08	1.3
実施例8	25	65	440	420	75	0.08	1.4
実施例9	25	65	470	450	75	0.08	1.4
比較例1	25	680	850	800	60	0.03	1.2

【0068】第2表から明らかなように本発明の方法によるポリエチレン微多孔膜は、平均孔径が0.05～0.20 μm の範囲内で、かつ孔径分布が小さかった。これに対し比較例1のポリエチレン微多孔膜は、平均孔径が0.05～0.20 μm の範囲外であった。

【0069】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い（重量平均分子量／数平均分子量が大きい）ポリオレフィンを相分離を起こしうる良溶媒と貧溶媒との混合溶媒に加熱下に溶解し、その溶液を急冷することにより、相分離さ*

*せた後、結晶化させて、ゲル状シートを成形し、得られたゲル状シートに特定の温度で少なくとも1軸方向に延伸を施すことにより微多孔膜を製造しているもので、得られる微多孔膜は、適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0070】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、超精密ろ過膜、限外ろ過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

B29L 7:00

C08L 23:04

識別記号

庁内整理番号

4F

F I

技術表示箇所